



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014147286/05, 24.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
24.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.11.2014

(45) Опубликовано: 27.05.2016 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: YANYAN SHEN et al, Fabrication and thermal evolution of nanoparticles in SiO<sub>2</sub> by Zn ion implantation, "Journal of Crystal Growth", 2009, 311, 4605-4609. AMEKURA H. et al, Annealing atmosphere effects on Zn nanoparticles in SiO<sub>2</sub> and transformation to ZnO nanoparticles, "Surface & Coatings Technology", 2007, 201, 8215-8219.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Зацепин Анатолий Федорович (RU),  
Бунтов Евгений Александрович (RU),  
Кортов Всеволод Семенович (RU),  
Гаврилов Николай Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Уральский  
федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

**(54) ИМПЛАНТИРОВАННОЕ ИОНАМИ ЦИНКА КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО**

(57) Реферат:

Изобретение относится к кварцевым стеклам, имплантированным ионами цинка, и может быть использовано при создании компонентов микро-(нано-) и оптоэлектронных устройств, в частности микроминиатюрных источников света для планарных тонкопленочных волноводных систем и оптических интегральных схем. Кварцевое стекло представляет собой основу из диоксида кремния с модифицированным поверхностным слоем, включающим монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,

которые имеют диаметры 4÷10 нм и распределены в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм. Стекло получено имплантацией в импульсном режиме при длительности импульсов 0,3-0,4 мс, частоте повторения импульсов 12,5-20 Гц, импульсной плотности тока 0,8-0,9 мА/см<sup>2</sup>, дозе облучения (4,5-5)·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>, энергии ионов 30-35 кэВ и температуре диоксида кремния 60-350°С. Полученное стекло характеризуется повышенной удельной интенсивностью в зеленой области спектра (500-600 нм). 2 ил., 1 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 585 009** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

*C09K* 11/54 (2006.01)

*C23C* 14/10 (2006.01)

*C23C* 14/48 (2006.01)

*B82B* 3/00 (2006.01)

*B82Y* 20/00 (2011.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014147286/05, 24.11.2014

(24) Effective date for property rights:  
24.11.2014

Priority:

(22) Date of filing: 24.11.2014

(45) Date of publication: 27.05.2016 Bull. № 15

Mail address:

620002, g. Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,  
TSentr intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Zatsepin Anatolij Fedorovich (RU),  
Buntov Evgenij Aleksandrovich (RU),  
Kortov Vsevolod Semenovich (RU),  
Gavrilov Nikolaj Vasilevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
professionalnogo obrazovaniya "Uralskij  
federalnyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. Eltsina" (RU)

## (54) ZINC ION-IMPLANTED QUARTZ GLASS

(57) Abstract:

FIELD: glass.

SUBSTANCE: invention relates to quartz glass implanted with zinc ions, and can be used in making micro-components (nano-) and optoelectronic devices, particularly microminiature light sources for planar thin-film waveguide systems and optical integrated circuits. Quartz glass is a base of silicon dioxide with modified coating layer containing single-phase inclusion in form of crystalline nanoclusters of  $Zn_2SiO_4$ , which have diameters  $4\div 10$  nm and distributed in surface layer

of glass on depths  $10\div 50$  nm. Glass is produced by implantation in a pulsed mode with a pulse duration of 0.3-0.4 ms, pulse repetition frequency 12.5-20 Hz, pulse current density of  $0.8-0.9$  mA/cm<sup>2</sup>, dose  $(4.5-5)\cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, ion energy of 30-35 keV and temperature of silica of 60-350 °C.

EFFECT: obtained glass is characterised by high specific intensity in green spectral region (500-600 nm).

1 cl, 2 dwg, 1 tbl, 3 ex

RU 2 585 009 C1

RU 2 585 009 C1

Изобретение относится к кварцевым стеклам, имплантированным ионами цинка, и может быть использовано при создании компонентов микро-(нано-) и оптоэлектронных устройств, в частности микроминиатюрных источников света для планарных тонкопленочных волноводных систем и оптических интегральных схем.

Известен коммерческий люминофор в виде кристаллов и порошков виллемита  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , активированных марганцем [James H. Schulman J. Appl. Phys. 17, 902 (1946)]. Материал характеризуется полосой фотолюминесценции в зеленой области спектра 500÷550 нм. Однако материал не соответствует требованиям при создании нового поколения приборов оптоэлектроники и нанофотоники с повышенной степенью интеграции светоизлучающих компонентов, в частности, при разработке эффективных микроминиатюрных источников света для планарных тонкопленочных волноводных систем с соответствующей областью прозрачности.

Прототипом изобретения является имплантированное ионами цинка кварцевое стекло [Y. Shen et al. Fabrication and thermal evolution of nanoparticles in  $\text{SiO}_2$  by Zn ion implantation. Journal of Crystal Growth, 2009, 311, 4605-4609]. Стекло содержит четыре фазы - основу из диоксида кремния, а также микровключения металлического цинка, оксида цинка  $\text{ZnO}$  и виллемита  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Фазовый состав определен методом рентгеновской дифракции. Композит получен путем имплантации в диоксид кремния ионов цинка в непрерывном режиме облучения с энергией 45 кэВ, с последующим отжигом полученного материала при температуре 700÷900°C в течение одного часа в кислородной атмосфере. Фаза виллемита образуется при температуре отжига не менее 900°C.

Недостатком прототипа является пониженная удельная интенсивность излучения в зеленой области спектра 500÷600 нм вследствие присутствия фаз металлического цинка и  $\text{ZnO}$ , обуславливающих наличие полос оптического поглощения в спектральной области 250÷350 нм, что приводит к значительному снижению выхода люминесценции в указанных диапазонах спектра.

Задачей изобретения является создание кварцевого стекла в виде основы  $\text{SiO}_2$ , имеющего зеленое излучение в видимой области (500÷600 нм) с высокой удельной интенсивностью и обеспечение возможности использования кварцевого стекла в микроминиатюрных устройствах оптоэлектроники и фотоники.

Для решения указанной задачи имплантированное ионами цинка кварцевое стекло, представляющее собой основу из диоксида кремния с поверхностным слоем, включающим микрокристаллы виллемита  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , отличается тем, что стекло содержит в поверхностном слое монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , которые имеют диаметры 4÷10 нм и распределены в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм.

Фазовый состав стекла определен методом рентгеновской дифракции (фиг. 1). В дифрактограммах имплантированного и отожженного стекла присутствуют рефлексы 110 и 220 (индексы Миллера), соответствующие фазе  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , включающей кристаллические нанокластеры  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , с диаметрами 4÷10 нм, распределенные в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм, и присутствует рефлекс А, соответствующий наличию в стекле кристаллических включений в аморфной основе стекла - диоксиде кремния  $\text{SiO}_2$ . Размер и распределение наночастиц контролировалось методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Отсутствие в стекле фаз металлического Zn и оксида  $\text{ZnO}$  обеспечивает оптическую прозрачность стекла в

спектральной области 200÷350 нм, что способствует повышению выхода люминесценции стекла в зеленой области спектра (500÷600 нм, фиг. 2, сплошная линия). Кроме того, возникшая в стекле оптическая прозрачность в области 200÷350 нм обеспечивает возможность введения в стекло дополнительных соактиваторов и сенсibilизаторов люминесценции, имеющих полосы поглощения в этой области спектра и обеспечивающих дополнительное повышение интенсивности излучения стекла в зеленой области спектра.

При фотовозбуждении в ультрафиолетовой области спектра предложенное кварцевое стекло имеет высокое удельное излучение в зеленой полосе спектра (500÷600 нм) с максимумом 521 нм (фиг. 2, сплошная линия). Удельная интенсивность люминесценции полученного материала (фиг. 2, сплошная линия) в 10 раз превышает удельную интенсивность свечения керамики  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  в этой же области спектра (фиг. 2, пунктир). Удельная интенсивность здесь - это отношение интенсивности к объему излучающего слоя, представляющего собой в данном случае поверхностный слой кварцевого стекла размерами 1 см × 1 см × 50 нм.

Новый технический результат - повышение удельной интенсивности излучения и возможность использования в микроминиатюрных устройствах оптоэлектроники и фотоники, обеспечивается в предложенном стекле за счет того, что стекло содержит в поверхностном слое монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , которые имеют диаметры 4÷10 нм и распределены в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм. При этом высокая интенсивность излучения в зеленой области спектра (500÷600 нм) обеспечена за счет содержания в поверхностном слое стекла монофазных включений в виде кристаллических нанокластеров  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , имеющих диаметры 4÷10 нм и за счет оптической прозрачности стекла в спектральной области 200÷350 нм.

Увеличение диаметра нанокристаллов более 10 нм приводит к плавному снижению удельной интенсивности зеленого излучения (максимум 521 нм) предложенного стекла. При диаметре нанокристаллов менее 4 нм полоса зеленой люминесценции с максимумом 521 нм в предложенном стекле не проявляется.

Образование нанокристаллов  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  в кварцевом стекле на глубинах менее 10 нм приводит к деградации свойств стекла за счет химического взаимодействия с окружающей средой через слишком тонкий защитный слой диоксида кремния. Формирование нанокристаллов на глубинах более 50 нм не соответствует требованиям при создании современных приборов оптоэлектроники и фотоники с повышенной степенью интеграции светоизлучающих компонентов, а также приводит к необходимости пропорционального увеличения энергии и дозы ионного облучения, что не эффективно.

Повышенная интенсивность излучения в зеленой области спектра является новым, неожиданным техническим результатом изобретения. Другим неожиданным техническим результатом является возможность использования предложенного кварцевого стекла в микроминиатюрных устройствах оптоэлектроники и фотоники. Это обеспечивает, в частности, повышение эффективности работы микроминиатюрных источников света в планарных тонкопленочных волноводных системах.

Изобретение поясняется фигурами, на которых изображены:

фиг. 1 - рентгеновская дифрактограмма предложенного стекла, содержащая рефлексы 110 и 220 фазы  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и рефлекс А, соответствующий наличию в стекле кристаллических включений в аморфной основе стекла - диоксиде кремния  $\text{SiO}_2$ ; по оси абсцисс отложен угол дифракции рентгеновских лучей ( $2\theta$ , град), по оси ординат отложена интенсивность рентгеновского излучения (отн. ед.);

фиг. 2 - спектры излучения предложенного стекла (сплошная линия) и стекла по прототипу (пунктир), по оси абсцисс отложены длины волн излучения в нм, по оси ординат - удельная интенсивность излучения в относительных единицах.

Предложенное кварцевое стекло получают следующим образом.

Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло  $\text{SiO}_2$  осуществляют с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме при указанных ниже в таблице параметрах, а также при глубине вакуума  $(1,4 \div 2,5) \times 10^{-4}$  Торр. Перед имплантацией вакуум-камеру ионного источника откачивают турбомолекулярным насосом до давления  $3 \times 10^{-5}$  Торр. Для удаления примесей катода проводят предварительную имплантацию в течение нескольких минут в экран, установленный перед анодом. В качестве катода используют гранулированный цинк с содержанием основного компонента 99,6%, в качестве анода - образцы аморфного кварцевого стекла типа КУ. Перед имплантацией образцы кварцевого стекла промывают в спирте в ультразвуковой ванне.

Отжиг кварцевого стекла после его имплантации ионами цинка производят в воздушной атмосфере с использованием электропечи сопротивления (типа НТ 40/16).

Полученные образцы кварцевого стекла представляют собой плоскопараллельные пластины площадью  $1 \text{ см}^2$ , толщиной 1 мм, с поверхностью оптического качества. Поверхностный слой каждого образца включает нанокластеры  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , нижележащая основа образца состоит из нелегированного диоксида кремния. Фотолюминесценцию полученного кварцевого стекла возбуждают ультрафиолетовым излучением с энергией фотонов в интервале  $3 \div 6 \text{ эВ}$  через монохроматор. Фотолюминесцентные спектры регистрируют с помощью фотоумножителя R6358P Hamamatsu.

В нижеуказанной таблице приведены режимы импульсного облучения ионами цинка основы из диоксида кремния, режимы отжига, а также удельные интенсивности излучения полученных образцов (1, 2, 3) предложенного кварцевого стекла.

Таблица

№ образца	Длительность и частота повторения импульсов (мс; Гц)	Импульсная плотность ионного тока и энергия ионов (мА/см <sup>2</sup> ; кэВ)	Доза облучения и температура диоксида кремния (ион/см <sup>2</sup> ; °С)	Температура и время отжига (°С; мин)	Удельная интенсивность излучения на длине волны 521 нм (отн.ед.)
1	0,35; 17	0,85; 33	$4,7 \times 10^{16}$ ; 200	870; 60	2311
2	0,3; 12,5	0,8; 30	$4,5 \times 10^{16}$ ; 60	850; 50	1956
3	0,4; 20	0,9; 35	$5 \times 10^{16}$ ; 350	900; 70	2483

Фотолюминесцентный спектр излучения образца №3 полученного кварцевого стекла приведен на фиг. 2 (сплошная линия). Спектры излучения образцов №1 и №2 по форме

соответствуют спектру образца №3, отличаясь амплитудами излучения, указанными в таблице.

Ниже описаны примеры образцов предложенного кварцевого стекла. Номера примеров соответствуют номерам образцов в таблице.

5 Пример 1. Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло проводят с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме с длительностью импульсов 0,35 мс, частотой повторения импульсов 17 Гц, импульсной плотностью ионного тока 0,85 мА/см<sup>2</sup>, дозой облучения  $4,7 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и энергией ионов цинка 33 кэВ, при температуре диоксида кремния не более 350°C. Последующий отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла осуществляют при температуре 870°C в течение 60 мин в воздушной атмосфере. Полученный образец №1 содержит монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров  $Zn_2SiO_4$ , которые имеют диаметры 3÷9 нм и распределены в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм. Интенсивность удельного излучения полученного образца №1 составила 2311 отн. ед. в максимуме на 15 длине волны 521 нм.

Пример 2. Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло проводят с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме с длительностью импульсов 0,3 мс, частотой повторения импульсов 12,5 Гц, импульсной плотностью ионного тока 0,8 мА/см<sup>2</sup>, дозой облучения  $4,5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и энергией ионов цинка 30 кэВ, при 20 температуре диоксида кремния не более 60°C. Последующий отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла осуществляют при температуре 850°C в течение 50 мин в воздушной атмосфере. Полученный образец №2 содержит монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров  $Zn_2SiO_4$ , которые имеют диаметры 3÷9 нм и 25 распределены в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм. Интенсивность излучения полученного образца №2 составила 1956 отн. ед. в максимуме на длине волны 521 нм.

Пример 3. Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло проводят с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме с длительностью импульсов 0,4 мс, частотой повторения импульсов 20 Гц, импульсной плотностью ионного тока 0,6 мА/см<sup>2</sup>, дозой облучения  $5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и энергией ионов цинка 35 кэВ, при 30 температуре диоксида кремния не более 200°C. Последующий отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла осуществляют при температуре 900°C в течение 70 мин в воздушной атмосфере. Полученный образец №3 содержит монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров  $Zn_2SiO_4$ , которые имеют диаметры 4÷10 нм и 35 распределены в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм. Интенсивность излучения полученного образца №3 составила 2483 отн. ед. в максимуме на длине волны 521 нм.

40

#### Формула изобретения

Имплантированное ионами цинка кварцевое стекло, представляющее собой основу из диоксида кремния с поверхностным слоем, включающим монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров  $Zn_2SiO_4$ , отличающееся тем, что оно получено 45 имплантацией в импульсном режиме при длительности импульсов 0,3-0,4 мс, частоте повторения импульсов 12,5-20 Гц, импульсной плотности тока 0,8-0,9 мА/см<sup>2</sup>, дозе облучения  $(4,5-5) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, энергии ионов 30-35 кэВ и температуре диоксида кремния 60-350°C, при этом нанокластеры  $Zn_2SiO_4$  имеют диаметры 4-10 нм и распределены в

поверхностном слое стекла на глубине 10-50 нм.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Имплантированное ионами цинка  
кварцевое стекло

